


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

 **Aktenzeichen:** 103 02 034.9

Anmeldetag: 21. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: Mitsubishi Polyester Film GmbH, Wiesbaden/DE

Bezeichnung: Polyesterfolie mit verbesserter Sauerstoffbarriere
und Poly(m-xylool-adipinamid)-haltiger Basisschicht,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

IPC: B 32 B, C 08 J, C 08 L

 **Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 20. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stark

Polyesterfolie mit verbesserter Sauerstoffbarriere und Poly(m-xylyl-adipinamid)-haltiger Basisschicht, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige, transparente, biaxial orientierte Polyester-
5 folie mit einer Basisschicht (B) und mindestens einer auf dieser Basisschicht (B) aufgebracht-
brachten Deckschicht (A). Die Basisschicht (B) enthält neben Polyester als zusätzliches Polymer Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6). Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

Transparente, biaxial orientierte Polyesterfolien, die sich durch verbesserte Barriere-
eigenschaften auszeichnen, sind nach dem Stand der Technik bekannt. In den
meisten Fällen erhalten die Folien ihre verbesserten Barriereigenschaften off-line
nach der Herstellung durch einen weiteren Verarbeitungsschritt. Beispiele hierfür sind
15 die Extrusionsbeschichtung, die Beschichtung oder Laminierung mit Barrierematerialien,
die Beschichtung im Vakuum mit Metallen oder mit keramischen Substanzen
oder die Plasmapolymersation in Verbindung mit der Vakuumbeschichtung.

Eine Ausnahme hiervon bildet das in der WO 99/62694 näher beschriebene Verfahren,
bei dem eine mehrschichtige, koextrudierte Polyesterfolie, die mindestens eine
20 Schicht aus EVOH (Ethylen-Vinyl-Alkohol) enthält, simultan biaxial verstreckt wird. Die
Folie zeichnet sich durch gute mechanische Eigenschaften, insbesondere aber durch
gute Barriereigenschaften gegen den Durchtritt von Sauerstoff aus. Als bester Wert
für die erzielbare Sauerstoffdurchlässigkeit OTR (engl. Oxygen Transmission Rate)
werden in der Schrift $5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{d})$ angegeben. Nachteilig an dem Verfahren ist,
25 dass das bei der Herstellung anfallende Regenerat dem Prozess nicht wieder zugeführt
werden kann, ohne dass die Folie ihre guten optischen Eigenschaften verliert.

Eine weitere Ausnahme bildet die in der JP 2001-347592 beschriebene biaxial
orientierte Folie, die aus einer Mischung von Polyethylenterephthalat und Poly(m-xylyl-
30 adipinamid) (MXD6) besteht. Der Anteil von Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6) in der
Folie liegt zwischen 10 und 40 Gew.-% und der entsprechende Anteil von Polyethylen-

terephthalat zwischen 60 und 90 Gew.-%. Die Folie ist simultan biaxial verstreckt. Sie zeichnet sich durch gute mechanische Eigenschaften, durch eine hohe thermische Stabilität, insbesondere aber durch eine gute Barriere hinsichtlich der Permeation von Sauerstoff, aus. Mit der Folie wird eine Sauerstoffdurchlässigkeit OTR erzielt, die kleiner als $30 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{d})$ ist. Außerdem zeichnet sich die Folie durch eine niedrige Trübung aus. In der Schrift wird für die Trübung ein Wert angegeben, der unterhalb von 15% liegt. Nachteilig an der Folie sind ihre beiden rauen Oberflächen, die durch die Mischungsunverträglichkeit der beiden Rohstoffe Polyethylenterephthalat und Poly(m-xylol-adipinamid) (MXD6) entstehen. Durch die hohen Rauigkeitswerte verliert die Folie ihren ursprünglichen hohen Glanz und erhält ein mattes Aussehen, was für viele Anwendungen in der Verpackungsindustrie unerwünscht ist. Von weiterem Nachteil an der Folie ist, dass sie - bedingt durch ihre hohe Rauigkeit - nicht so gut bedruckbar, metallisierbar oder zu beschichten ist wie Folien, die z.B. nur aus Polyethylenterephthalat bestehen. Bedingt durch die hohe Rauigkeit der beiden Folienoberflächen ist die Dickenverteilung von zusätzlich aufgetragenen Schichten (Druckfarben, Metalle, Lack, keramische Materialien) unzureichend. Hierdurch verschlechtern sich die physikalischen Eigenschaften dieser Schichten ebenfalls.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine biaxial orientierte Polyesterfolie zur Verfügung zu stellen, die sich durch sehr gute Barriereigenschaften auszeichnet, insbesondere gegenüber dem Durchtritt von Sauerstoff. Sie sollte die Nachteile der Folien nach dem Stand der Technik nicht mehr aufweisen und sich insbesondere dadurch auszeichnen, dass

- zumindest eine der beiden Folienoberflächen Rauigkeitswerte aufweist, die so niedrig sind, dass die Folie z.B. gut bedruckbar, gut metallisierbar bzw. gut zu beschichten ist, ohne dass diese zusätzliche Funktionsschicht in ihrer Wirkung beeinträchtigt wird;
- zumindest eine der beiden Folienoberflächen einen entsprechend hohen Glanz aufweist, so dass die Folie ohne nennenswerte Einschränkungen für die Verpackungsanwendung eingesetzt werden kann;
- sich die Folie wirtschaftlich herstellen lässt, dies bedeutet beispielsweise auch,

dass zur Herstellung der Folie in der Industrie übliche Streckverfahren eingesetzt werden können, ohne sich dabei auf das teure simultane Streckverfahren einschränken zu müssen;

- bei der Herstellung der Folie gewährleistet ist, dass das Regenerat in einer Menge von bis zu 60 Gew.-% wieder der Extrusion zugeführt werden kann, ohne dass dabei die physikalischen und optischen Eigenschaften der Folie, insbesondere aber die Barriere gegenüber Sauerstoff, nennenswert negativ beeinflusst werden.

Andererseits sollten sich die anderen, Polyesterfolien auszeichnende Eigenschaften nicht verschlechtern. Hierzu gehören beispielsweise die mechanischen und die thermischen Eigenschaften, das Wickelverhalten und die Verarbeitbarkeit der Folie, insbesondere bei der Bedruckung, Kaschierung oder der Beschichtung mit metallischen oder keramischen Materialien.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine biaxial orientierte Polyesterfolie, die eine Basis-schicht (B) und mindestens eine Deckschicht (A) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht (B) Poly(m-xylool-adipinamid) (MXD6) enthält.

Die Basisschicht (B) enthält ferner thermoplastischen Polyester, bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht (B). Der Anteil an Poly(m-xylool-adipinamid) in der Basisschicht beträgt bevorzugt 4 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht (B). Die Deckschicht (A) weist bevorzugt eine mittlere Rauigkeit R_a von kleiner 100 nm, insbesondere von 10 bis 100 nm, auf. Bevorzugt enthält die Schicht (A) keine oder weniger als 0,5 Gew.-% an Füllstoffen, bezogen auf das Gewicht der Schicht (A). Der Glanz dieser Deckschicht ist bevorzugt größer als 100.

Poly(m-xylool-adipinamid) (MXD6), auch als Poly-m-Xylylen-adipinamid oder PA-MXD6 bezeichnet, ist ein Polykondensationsprodukt (Polyarylamid) aus m-Xylylendiamin und Adipinsäure und wird in verschiedenen Typen auf dem Markt angeboten, die grundsätzlich alle für den erfindungsgemäßen Zweck geeignet sind. Bevorzugt werden

Typen mit einer Schmelzviskosität von kleiner als 2000 Poise.

Die biaxial orientierte, transparente Polyesterfolie nach der vorliegenden Erfindung weist gegenüber Folien nach dem Stand der Technik verbesserte optische Eigenschaften, insbesondere einen erhöhten Glanz, auf. Darüber hinaus zeichnet sich die Folie durch sehr gute Barriereigenschaften, insbesondere gegenüber Sauerstoff, aus.

Der Glanz der Folienoberfläche (A) ist bevorzugt größer als 100 bei einem Einstrahlwinkel von 20°. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Glanz dieser Seite mehr als 110 und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform mehr als 120. Diese Folienoberfläche eignet sich daher insbesondere für eine weitere funktionelle Beschichtung, für die Bedruckung oder für die Metallisierung. Der hohe Glanz der Folie überträgt sich auf den Druck oder die aufgebrachte Metallschicht und verleiht somit der Folie das gewollte werbewirksame Aussehen.

Die Trübung der Folie ist bevorzugt kleiner als 20 %. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Trübung der Folie weniger als 15 % und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform weniger als 10 %. Durch die geringe Trübung eignet sich die Folie insbesondere für die Verpackungsanwendung.

Die Folie besitzt eine Sauerstoffbarriere von bevorzugt kleiner als $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, vorzugsweise kleiner als $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ und besonders bevorzugt kleiner als $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Die Folie nach der vorliegenden Erfindung besteht zumindest aus der erfindungsgemäßen Basisschicht (B) und der erfindungsgemäßen Deckschicht (A). In diesem Fall ist die Folie zweischichtig aufgebaut. Daneben kann sie auch drei- oder mehr als dreischichtig aufgebaut sein. Sie besteht dann aus der erfindungsgemäßen Basisschicht (B), den beiden erfindungsgemäßen Deckschichten (A) und (C) und gegebenenfalls weiteren Zwischenschichten (D, E, F, ...). Die Deckschichten (A) und (C) sowie die Zwischenschichten können gleich oder verschieden sein.

Die Basisschicht der Folie besteht bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-% aus thermoplastischem Polyester (= Komponente I). Dafür geeignet sind z. B. Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-
5 hydroxymethyl-cyclohexan und Terephthalsäure (= Poly-1,4-cyclohexandimethylen-terephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzoat, PENBB). Bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Mol-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen Diolen bzw. anderen Dicarbonsäuren. In vorteilhafter Weise können für die Komponente I der Basisschicht (B) auch Copoly-
10 mere oder Mischungen oder Blends aus den genannten Homo- und/oder Copolymeren verwendet werden.

15 Besonders vorteilhaft ist es für den zuletzt genannten Fall, wenn in der Basisschicht (B) als Komponente I ein Polyester-Copolymer auf Basis von Isophthalsäure und Terephthalsäure oder auf Basis von Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure verwendet wird. In diesem Fall ist die Herstellbarkeit der Folie gut und die
20 optischen Eigenschaften der Folie sowie die erzielten Barriereigenschaften der Folie besonders gut.

Im diesem Fall enthält die Basisschicht (B) im wesentlichen als Komponente I ein Polyestercopolymeres, das überwiegend aus Isophthalsäure- und Terephthalsäure-
25 Einheiten und/oder Terephthalsäure- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten zusammengesetzt ist, und als Komponente II das zuvor genannte Poly(m-xylol-adipinamid) (MXD6).

Die bevorzugten Copolyester, die die gewünschten Eigenschaften der Folie bereit-
30 stellen (insbesondere die Optik, gemeinsame Verstreckbarkeit), sind solche, die aus Terephthalat- und Isophthalat-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten aufgebaut

sind. Der Anteil an Ethylenterephthalat in diesen Copolymeren beträgt bevorzugt 40 bis 97 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 60 bis 3 Mol-%. Bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 50 bis 95 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 50 bis 5 Mol-% beträgt, und ganz bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 60 bis 90 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 40 bis 10 Mol-% beträgt.

Geeignete andere aliphatische Diole, die Bestandteile der erfindungsgemäßen Polyester sein können, sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt, (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen, cycloaliphatische, gegebenenfalls heteroatomhaltige Diole mit einem oder mehreren Ringen. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, wobei X für $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{SO}_2-$ steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ gut geeignet.

Geeignete andere aromatische Dicarbonsäuren, die Bestandteile der erfindungsgemäßen Polyester sein können, sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder -1,6-dicarbonsäure), Biphenyl- x,x' -dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen- x,x' -dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben- x,x' -dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die $(\text{C}_3-\text{C}_{19})$ -Alkandisäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

Die Herstellung der Polyester kann nach dem bekannten Umesterungsverfahren

erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren wie Zink-, Calcium-, Lithium- und Mangan-Salze, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren wie Antimontrioxid oder Titan-Salze, polykondensiert. Die Herstellung kann ebenso gut nach dem Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus.

Erfindungsgemäß enthält die Basisschicht (B) als eine weitere Komponente Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6) (= Komponente II) in einer Menge von bevorzugt 4 bis 50 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 6 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht (B). Bei einem Gewichtsanteil des Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6) von kleiner als 4 % in der Basisschicht (B) ist der positive Effekt auf die Sauerstoffbarriere unter Umständen unzureichend. Andererseits wird bei einem Gewichtsanteil des Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6) von größer als 50 % in der Basisschicht (B) zwar die Barriere noch besser, die Herstellbarkeit der Folie und vor allem aber die Regenerierbarkeit der Folie können sich verschlechtern. Regenerat bedeutet bei der Folienherstellung anfallendes Verschnittmaterial, das dem Herstellungsprozess erneut zugeführt wird.

Für die Verarbeitung der Polymere hat es sich als günstig erwiesen, wenn das Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6) so ausgewählt wird, dass sich die Viskositäten der jeweiligen Polymerschmelzen nicht zu sehr unterscheiden. Im anderen Fall ist unter Umständen mit zusätzlichen Erhebungen/Vorsprüngen, mit Fließstörungen oder mit Streifenbildung auf der fertigen Folie zu rechnen. Außerdem neigen die Polymere dann zur Entmischung. Entsprechend den hier durchgeführten Experimenten sollte die Schmelzviskosität des Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6) bevorzugt unterhalb von bestimmten Werten liegen. Sehr gute Resultate im Sinne der vorliegenden Erfindung erhält man, wenn die Schmelzviskosität für das MXD6 kleiner als 2000 Poise (gemessen in einem Kapillarrheometer von 0,1 mm Durchmesser, einer Länge von 10 mm und einer Belastung von 10 kg/cm², Schmelztemperatur 280 °C), bevorzugt kleiner als

1800 Poise und besonders bevorzugt kleiner als 1600 Poise ist.

Das Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6) wird zweckmäßigerweise entweder als reines Granulat oder als granuliertes Konzentrat (Masterbatch PET/MXD6 Mischung) in die Folie eingearbeitet. Das Polyestergranulat wird dazu mit dem Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6) bzw. dem Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6)-Masterbatch vorgemischt und anschließend dem Extruder zugeführt. Im Extruder werden die Komponenten weiter vermischt und auf Verarbeitungstemperatur erwärmt. Dabei ist es für das erfindungsgemäße Verfahren zweckmäßig, wenn die Extrusionstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur T_s des Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6) liegt, im allgemeinen mindestens 5 °C, vorzugsweise 10 bis 50 °C, insbesondere aber 20 bis 40 °C, über der Schmelztemperatur des Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6). Als eine bevorzugte Extrusionseinheit für die Verarbeitung der Mischung bzw. auch für die Herstellung des Masterbatches aus den Komponenten I und II bietet sich der Zweischneckenextruder an.

Die Folie nach der vorliegenden Erfindung ist zumindest zweischichtig aufgebaut. Sie besteht dann aus der erfindungsgemäßen Basisschicht (B) und der auf dieser angeordneten Deckschicht (A). Darüber hinaus kann die Folie zusätzliche Schichten enthalten, die mit Deckschichten oder mit Zwischenschichten bezeichnet werden. Typische Folienaufbauten sind dann ABA oder ABC, wobei A und C entsprechende Deckschichten darstellen, die gleich oder verschieden sein können.

Für die Deckschichten können prinzipiell die gleichen (Polyester-) Polymere verwendet werden wie für die Basisschicht B. Daneben können in den Deckschichten aber auch andere Materialien enthalten sein, wobei dann die Deckschichten bevorzugt aus einem Gemisch von Polymeren, Copolymeren oder Homopolymeren bestehen, welches Ethylen-isophthalat-Einheiten und/oder Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und/oder Ethylen-terephthalat-Einheiten enthält. Bis zu 10 Mol-% der Polymere können aus weiteren Comonomeren bestehen.

In vorteilhafter Weise können für die Deckschichten als weitere Komponenten auch Copolymere oder Mischungen oder Blends aus Homo- und/oder Copolymeren verwendet werden.

- 5 Besonders zweckmäßig ist, wenn in den Deckschichten ein Polyester-Copolymer auf Basis von Isophthalsäure und Terephthalsäure verwendet wird. In diesem Fall sind die optischen Eigenschaften der Folie besonders gut.

- 10 In diesem Fall enthalten die Deckschichten oder eine Deckschicht der Folie im wesentlichen ein Polyestercopolymeres, das überwiegend aus Isophthalsäure- und Terephthalsäure-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten zusammengesetzt ist. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. anderen Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Basisschicht vorkommen können. Die bevorzugten Copolyester, die die gewünschten Eigenschaften
- 15 der Folie bereitstellen (insbesondere die Optik), sind solche, die aus Terephthalat- und Isophthalat-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten aufgebaut sind. Der Anteil an Ethylenterephthalat beträgt bevorzugt 40 bis 97 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 60 bis 3 Mol-%. Bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 50 bis 90 Mol-% und der entsprechende Anteil an
- 20 Ethylenisophthalat 50 bis 10 Mol-% beträgt, und ganz bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 60 bis 85 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 40 bis 15 Mol-% beträgt.

- 25 Daneben können die Deckschichten auch Poly(m-xylol-adipinamid) (MXD6) enthalten, wie zuvor für die Basisschicht (B) näher beschrieben wurde. Der Gewichtsanteil von Poly(m-xylol-adipinamid) (MXD6) in den Deckschichten beträgt dann zweckmäßiger Weise 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Deckschicht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Deckschichten kein
- 30 Poly(m-xylol-adipinamid) (MXD6)

Die Dicke der Deckschichten ist bevorzugt größer als 0,5 µm und liegt bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 20 µm und besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 10 µm.

5 Die Basisschicht (B) und die Deckschichten (A) und (C) und gegebenenfalls vorhandene Zwischenschichten können zusätzlich übliche Additive wie z.B. Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester eingesetzt. Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente
10 oder Füllstoffe bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, Lithiumfluorid, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte
15 Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

Als Additive können auch Mischungen von zwei oder mehreren verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikeln können den einzelnen
20 Schichten in den üblichen Konzentrationen z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als vorteilhaft haben sich Pigmentkonzentrationen von 0,0001 bis 5 Gew.-% erwiesen, bezogen auf das Gewicht der damit ausgerüsteten Schicht. Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A-0 602 964.

25 Der Füllstoffanteil (Pigmentanteil) in der Deckschicht (A) beträgt bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,4 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-%, bezogen auf des Gewicht der Deckschicht (A).

30 Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Sie

beträgt in der Regel 6 bis 300 μm , vorzugsweise 8 bis 200 μm , besonders bevorzugt 10 bis 100 μm , wobei die Basisschicht B einen Anteil von vorzugsweise 40 bis 99% an der Gesamtdicke hat.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Folie. Zur Herstellung der Basisschicht B werden zweckmäßigerweise die jeweiligen Komponenten (Komponente I = Polyesterhomo- oder Polyestercopolymeres oder Mischungen hiervon, Komponente II = Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6)-Granulat) direkt dem Extruder zugeführt. Die Materialien lassen sich bei etwa 270 bis 300 °C
10 extrudieren. Aus verfahrenstechnischer Sicht (Durchmischung der verschiedenen Polymere) hat es sich dabei als besonders günstig erwiesen, wenn die Extrusion der Polymere für die Basisschicht (B) auf einem Zweisechneckenextruder mit Entgasungsmöglichkeit durchgeführt wird.

15 Die Polymere für die Deckschichten werden zweckmäßig über einen weiteren Extruder dem (Koextrusions-) System zugeführt; auch hier ist aus prinzipiellen Erwägungen der Zweisechneckenextruder dem Einschneckenextruder vorzuziehen. Die Schmelzen werden in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzefilmen ausgeformt und übereinander geschichtet. Anschließend wird der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze
20 und gegebenenfalls weiterer Walzen abgezogen und verfestigt. Danach wird diese Vorfolie biaxial verstreckt und anschließend thermofixiert.

Die biaxiale Streckung wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d.h. in Maschinenrichtung) und anschließend in
25 Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt. Das Strecken in Längsrichtung lässt sich mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell rotierender Walzen durchführen. Zum Querstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen.

30 Die Temperatur, bei der die Streckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Bereich variieren und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im

allgemeinen wird die Streckung in Längsrichtung in einem Temperaturbereich von 80 (Aufheiztemperaturen 80 bis 130 °C) bis 130 °C (Strecktemperaturen 80 bis 130 °C, abhängig vom Streckverhältnis) und die Querstreckung in einem Temperaturbereich von 90 (Beginn der Streckung) bis 140 °C (Ende der Streckung) durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt bevorzugt im Bereich von 2,0:1 bis 5,2:1, insbesondere von 2,3:1 bis 4,8:1. Das Querstreckverhältnis liegt bevorzugt im Bereich von 2,5:1 bis 5,0:1, insbesondere von 2,7:1 bis 4,5:1.

Vor der Querstreckung kann man eine oder beide Oberfläche(n) der Folie nach den bekannten Verfahren in-line beschichten. Die In-line-Beschichtung kann beispielsweise zu einer verbesserten Haftung einer Metallschicht oder einer eventuell aufgetragenen Druckfarbe, aber auch zur Verbesserung des antistatischen Verhaltens, des Verarbeitungsverhaltens, aber auch zur weiteren Verbesserung der Barriere führen wie z. B. durch Auftragung von Barrierebeschichtungen, die z.B. EVOH, PVOH oder dergleichen enthalten. Vorzugsweise werden solche Schichten dann auf die glattere (= weniger raue) Oberfläche der Folie aufgetragen.

Für die Herstellung einer Folie mit ganz besonders guten optischen Eigenschaften (= sehr niedrige Trübung) und mit einer guten Prozesssicherheit (wenig Abrisse) hat es sich als günstig erwiesen, wenn die planare Orientierung Δp der Folie kleiner ist als $\Delta p = 0,160$, bevorzugt kleiner ist als $\Delta p = 0,158$ und ganz bevorzugt kleiner ist als $\Delta p = 0,156$. Einen wesentlichen Einfluss auf die planare Orientierung Δp der fertigen Folie haben die Verfahrensparameter in der Längsstreckung und in der Querstreckung. Zu den wichtigsten die planare Orientierung beeinflussenden Verfahrensparametern gehören die Streckverhältnisse in Längs- und in Querrichtung (λ_{MD} und λ_{TD}) und die Strecktemperaturen in Längs- und in Querrichtung (T_{MD} und T_{TD}). Erhält man beispielsweise mit einer Maschine eine planare Orientierung der hergestellten Folie von $\Delta p = 0,165$ mit dem Parametersatz $\lambda_{MD} = 4,5$ und $\lambda_{TD} = 4,0$ und $T_{MD} = 118$ °C und $T_{TD} = 125$ °C, so erhält man durch Erhöhung der Längsstrecktemperatur auf $T_{MD} = 125$ °C oder durch Erhöhung der Querstrecktemperatur auf $T_{TD} = 135$ °C oder durch Absenkung des Längsstreckverhältnisses auf $\lambda_{MD} = 4,3$ oder durch Absenkung des Quer-

streckverhältnisses auf $\lambda_{TD} = 3,7$ eine planare Orientierung Δp , die im bevorzugten Bereich liegt. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich bei der Längsstreckung auf die jeweiligen Walzentemperaturen und bei der Querstreckung auf die Folientemperaturen, die mittels IR gemessen wurden.

5

Bei der nachfolgenden Thermofixierung wird die Folie über eine Zeitdauer von etwa 0,1 bis 10 s bei einer Temperatur von ca. 150 bis 250 °C gehalten. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise aufgewickelt.

10

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie nicht wesentlich über denen einer Folie aus Standardpolyesterrohstoffen liegen. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, dass Verschnittmaterial, das bei der Folienherstellung im Betrieb immanent anfällt, als Regenerat in einer Menge von bis zu ca. 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder für die Folienherstellung verwendet werden kann, ohne dass dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden.

15

20

Die erfindungsgemäße Folie eignet sich daher insbesondere zum Verpacken von Nahrungs- und Genussmitteln. Die Folie zeichnet sich durch hervorragende Barriere-eigenschaften, insbesondere gegenüber Sauerstoff, aus.

25

Die erfindungsgemäße Folie eignet sich daneben hervorragend zum Metallisieren oder Vakuumbeschichten mit keramischen Substanzen (z.B. SiO_x). Sie zeichnet sich dann ganz besonders durch hervorragende Barriere-eigenschaften, insbesondere gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf, aus.

30

Die nachstehende Tabelle (Tabelle 1) fasst die wichtigsten erfindungsgemäßen und bevorzugten Folieneigenschaften noch einmal zusammen, wobei "erfindungsgemäß" bereits als eine bevorzugte Ausführungsform zu verstehen ist.

Tab Ile 1

	Erfindungs- gemäßer Bereich	Bevorzugt	Besonders bevorzugt	Einheit	Messmethode
--	--------------------------------	-----------	------------------------	---------	-------------

Basisschicht B

Komponente I (= thermoplastischer Polyester)	50 bis 96	60 bis 95	70 bis 94	Gew.-%	
Komponente II= Poly(m-xylo- adipinamid) (MXD6)	4 bis 50	5 bis 40	6 bis 30	Gew.-%	
Schmelzviskosität des verwendeten Poly(m-xylo- adipinamid) (MXD6)	< 2000	< 1800	< 1600	Poise	im Kapillarheometer, 280°C

Eigenschaften der Deckschicht (A)

Füllerkonzentration	< 5000	< 4000	< 3000	ppm	
Rauigkeit R_a	10 bis 100	15 bis 90	20 bis 80	nm	DIN 4768
Glanz (20°)	> 100	> 110	> 120		DIN 67530
Dicke	> 0,5	> 1,0	> 2,0	µm	

Folieneigenschaften

Permeationskoeffizient für Sauerstoff	< 50	< 40	< 30	cm ³ ·[12 µm]/(m ² ·d·bar)	DIN 53380, Teil 3, Klima B
Sauerstoffdurchlässigkeit (einer 12 µm dicken Folie)	< 50	< 40	< 30	cm ³ /(m ² ·d·bar)	DIN 53380, Teil 3, Klima B
Planare Orientierung Δp	< 0,160	< 0,158	< 0,156		wie beschrieben
Trübung der Folie	< 20	< 15	< 10	%	ASTM-D 1003-52
Dicke der Folie	6 bis 300	8 bis 200	10 bis 100	µm	

5

10

15

20

Messmethoden

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Methoden benutzt:

DIN = Deutsches Institut für Normung

5 ASTM = American Society for Testing and Materials

(1) Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR = Oxygen Transmission Rate)

10 Die Messung der Sauerstoffbarriere erfolgte mit einem OXTRAN® 100 von Mocon Modern Controls (USA) entsprechend DIN 53 380, Teil 3 (23 °C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit auf beiden Seiten der Folie). Die Messung der OTR erfolgte dabei jeweils an 12 µm dicker Folie.

(2) Trübung

15 Die Trübung der Folie wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt.

(3) SV-Wert (standard viscosity)

Die Standardviskosität SV (DCE) wird, angelehnt an DIN 53726, in Dichloressigsäure gemessen. Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

20
$$IV (DCE) = 6,907 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,063096$$

(4) Glanz

25 Der Glanz wurde nach DIN 67530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Messwert ist dimensionslos und muss mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

(5) Rauigkeit

Die Rauigkeit R_a der Folie wurde nach DIN 4768 bei einem Cut-off von 0,25 mm bestimmt. Es wurde dabei nicht auf einer Glasplatte, sondern im Ring gemessen. Bei der Ringmethode wird die Folie in einen Ring eingespannt, so dass keine der beiden Oberflächen eine dritte Oberfläche (z.B. Glas) berührt.

(6) Planare Orientierung Δp

Die Bestimmung der planaren Orientierung erfolgt über die Messung der Brechungsindizes mit einem Abbe-Refraktometer (Fa. Kruss Optronic, Deutschland). Die planare Orientierung wird dabei stets an der höher glänzenden Seite der Folie gemessen. Die Bestimmung der Brechungsindizes ist bereits ausführlich z. B. in EP-A-0 952 176, Seite 10, wiedergegeben worden. Es wird daher hier ausdrücklich auf diese Schrift Bezug genommen. Die Orientierungswerte werden dann aus den Brechungsindizes nach den folgenden Formeln berechnet:

$$\Delta n = n_{MD} - n_{TD}$$

$$\Delta p = (n_{MD} + n_{TD})/2 - n_z$$

$$n_{av} = (n_{MD} + n_{TD} + n_z)/3$$

Beispiele

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. Die verwendeten Produkte (Marken und Herstellerfirma) sind jeweils nur einmal angegeben und beziehen sich dann auch auf die folgenden Beispiele.

Beispiel 1

Chips aus Polyethylenterephthalat (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit M_n als Umesterungskatalysator, M_n -Konzentration im Polymer: 100 ppm; bei einer Temperatur von 150 °C auf eine Restfeuchte von unterhalb 100 ppm getrocknet) und Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6), ebenfalls bei einer Temperatur von 150 °C auf eine Restfeuchte von unterhalb 100 ppm getrocknet) wurden in einem Mischungsverhältnis von 85:15 dem Extruder (Einschneckenextruder) für die Basisschicht (B) zugeführt. Ebenfalls wurden Chips aus Polyethylenterephthalat und jeweiligen Füllstoffen den

Extrudern für die beiden Deckschichten (A) und (C) zugeführt. Dann wurde durch Koextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und in Querrichtung eine transparente, dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Dicke der Deckschichten betrug jeweils 1,5 µm.

5

Deckschicht (A):

100 Gew.-% Polyesterrohstoff mit einem SV-Wert von 800 bestehend aus 99,9 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 0,1 Gew.-% Kieselsäurepartikeln (Sylysia® 320 von der Fa. Fuji/Japan) mit einem d_{50} -Wert von 2,5 µm

10

Basisschicht (B):

85,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800
15 Gew.-% Poly(m-xylyl-adipinamid) (MXD6) der Fa. Mitsubishi Gas Chemical Co., Produktname Nylon MXD6 6001 mit einer Schmelzviskosität von 1400 Poise

15

Deckschicht (C), Mischung aus:

93,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800
7,0 Gew.-% Masterbatch aus 97,75 Gew.-% Polyethylenterephthalat, 1,0 Gew.-% Sylobloc® 44 H (synthetisches SiO₂ der Fa. Grace, USA) und 1,25 Gew.-% Aerosil® TT 600 (pyrogenes SiO₂ der Fa. Degussa, Deutschland)

20

25

Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

5	Extrusion	Temperaturen	A-Schicht:	290	°C
			B-Schicht:	290	°C
			C-Schicht:	290	°C
			Temperatur der Abzugswalze	25	°C
10	Längsstreckung:	Strecktemperatur:		125	°C
		Längsstreckverhältnis:		4,1	
10	Querstreckung:	Strecktemperatur:		130	°C
		Querstreckverhältnis		3,9	
15	Fixierung:	Temperatur:		230	°C
		Dauer:		3	s

Die Folie hatte den geforderten hohen Glanz, die geforderte niedrige Trübung und die geforderte niedrige OTR. Weiterhin konnte die Folie sehr gut, d.h. abrissfrei, hergestellt werden und zeigte außerdem das gewünschte Verarbeitungsverhalten.

Beispiel 2

Es wurde eine Folie entsprechend dem Beispiel 1 hergestellt. Die Deckschichtdicke der Schicht (A) wurde dabei von 1,5 µm auf 2,5 µm erhöht. Der Glanz dieser Oberfläche konnte hierdurch nochmals erhöht werden.

Beispiel 3

Es wurde eine Folie entsprechend dem Beispiel 2 hergestellt. In diesem Fall enthielt die Deckschicht (A) keinen Füller. Der Glanz dieser Oberfläche konnte hierdurch nochmals erhöht werden.

Vergleichsbeispiel VB1

Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 1 der JP 2001-347592 hergestellt. Die Rauigkeitswerte dieser Folie sind zu hoch, und der Glanz der Folie liegt nicht im erfindungsgemäßen Bereich.

Die Eigenschaften und der Aufbau der gemäß den Beispielen und den Vergleichsbeispielen hergestellten Folien sind in Tabelle 2 zusammengestellt.



Tabelle 2

Beispiele	Folien- dicke	Folien- Aufbau	Dicke der Deck- schicht (A)	Poly(m-xylo- adipinamid) (MXD6) Anteil in Basisschicht B	Glanz der Oberfläche (A) (20°)	Rauigkeit R _a der Ober- fläche (A)	Permeations- koeffizient Sauerstoff	OTR	Trü- bung der Folie (%)
	(µm)		µm	Gew.-(%)		µm	(cm ³ · 12µm/m ² · bar · d)	(cm ³ /m ² · bar · d)	
Beispiel 1	12	ABC	1,5	15	130	65	16	16	6
Beispiel 2	12	ABC	2,5	15	150	45	16	16	5
Beispiel 3	12	ABC	1,5	15	160	35	16	16	4
VB 1	12	B		20	65	170	22	22	8

5 Patentansprüche

1. Polyesterfolie, die eine Basisschicht (B) und mindestens eine Deckschicht (A) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht (B) Poly(m-xyloxadipinamid) enthält.

10

2. Polyesterfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht (B) 4 bis 50 Gew.-% Poly(m-xyloxadipinamid) enthält, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht (B).

- 15 3. Polyesterfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Basisschicht (B) auch die Deckschicht (A) Poly(m-xyloxadipinamid) enthält.

- 20 4. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (A) 0,1 bis 20 Gew.-% Poly(m-xyloxadipinamid) enthält, bezogen auf das Gewicht der Deckschicht (A).

- 25 5. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzviskosität des Poly(m-xyloxadipinamid) kleiner als 2000 Poise ist.

6. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht (B) thermoplastischen Polyester, bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-%, enthält.

- 30 7. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastische Polyester der Basisschicht (B)

Ethylenglykol- und Terephthalsäure- und/oder Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten aufweist.

- 5
8. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester der Basisschicht (B) Isophthalsäure-, Terephthalsäure- und Ethylenglykol-Einheiten aufweist.
9. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyester der Basisschicht (B) Polyethylenterephthalat verwendet wird.
10. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie einen A-B-C Schichtaufbau aufweist, wobei A und C Deckschichten sind, die gleich oder verschieden sein können.
- 15
11. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschichten den für die Basisschicht (B) verwendeten Polyester enthalten.
- 20
12. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (A) einen Glanz von größer als 100 aufweist.
- 25
13. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie eine Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) von kleiner als $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ aufweist.
14. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie eine Trübung von kleiner als 20 % aufweist.

15. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (A) eine mittlere Rauigkeit R_a von kleiner als 100 nm aufweist.

5 16. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffkonzentration in der Deckschicht (A) 0 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

17. Verfahren zur Herstellung einer Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, umfassend die Schritte

a) Herstellen einer mehrschichtigen Folie durch Koextrusion und Ausformen der Schmelzen zu flachen Schmelzefilmen,

b) biaxiales Strecken der Folie und

15 c) Thermofixieren der gestreckten Folie.

18. Verwendung einer Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 als Verpackungsmaterial, insbesondere für Nahrungs- und Genussmittel.

* * * * *

5 Zusammenfassung:

Polyesterfolie mit verbesserter Sauerstoffbarriere und Poly(m-xylool-adipinamid)-haltiger Basisschicht, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

- 10 Biaxial orientierte Polyesterfolien, die eine polyesterhaltige Basisschicht (B), die zusätzlich Poly(m-xylool-adipinamid) enthält, und mindestens eine Deckschicht (A) aufweisen, deren mittlere Rauigkeit bevorzugt 10 bis 100 nm und deren Glanz größer 100 beträgt, zeichnen sich durch verbesserte optische Eigenschaften und durch sehr gute Barriereigenschaften, insbesondere gegenüber Sauerstoffdurchtritt, aus und sind
- 15 daher als Verpackungsmaterialien für Nahrungs- und Genussmittel geeignet.

* * * * *